

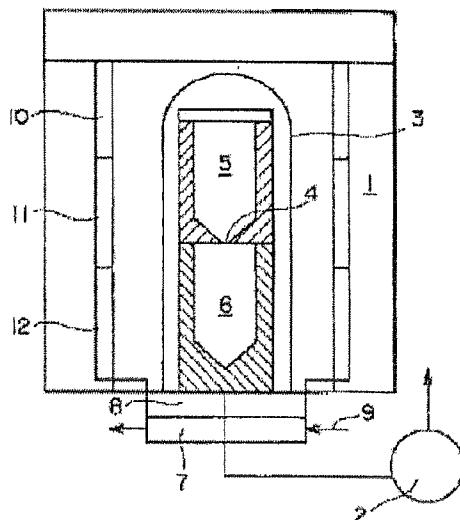
## HIGH-PURITY SINGLE CRYSTAL COPPER AND ITS PRODUCTION AND PRODUCTION UNIT THEREFOR

**Publication number:** JP10007491  
**Publication date:** 1998-01-13  
**Inventor:** TAYAMA KISHIO; NISHINO ISAMU; MIURA HIROSHI  
**Applicant:** DOWA MINING CO  
**Classification:**  
 - **international:** C30B11/00; C22B15/14; C22C9/00; C30B29/02;  
 C30B11/00; C22B15/00; C22C9/00; C30B29/02; (IPC1-  
 7): C30B29/02; C22B15/14; C22C9/00; C30B11/00  
 - **European:**  
**Application number:** JP19960181360 19960621  
**Priority number(s):** JP19960181360 19960621

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP10007491

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject large-diameter single crystal reduced in gas content, by melting high-purity copper at each specific vacuum level and temperature, casting the melt through a melt dripping hole into a single crystal mold and then cooling the melt under temperature control. **SOLUTION:** High-purity copper  $\geq 99.999\text{wt.\%}$  in purity and 0.5ppm in the total content of silver and sulfur as starting material is put into the crucible inside an electric furnace and melted under heating at  $\geq 1,085 \text{ deg.C}$  under a vacuum level of  $\leq 1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ ; the resultant molten copper is cast, through a melt dripping hole at the bottom of the crucible, into a single crystal mold under the crucible, and cooled successively, thus obtaining the objective single crystal  $<1\text{ppm}$  in gas content. The single crystal contains  $\leq 0.05\text{ppm}$  of oxygen,  $\leq 0.2\text{ppm}$  of hydrogen,  $\leq 0.5\text{ppm}$  of nitrogen and  $\leq 0.01\text{ppm}$  of carbon. Specifically, the production process is as follows: using a high-purity single crystal production unit shown by the figure, when the specified vacuum level is reached, a lower heater 12 is subjected to temperature rise in higher speed than the cases with a medium heater 11 and an upper heater 10, the material is melted at  $\geq 1,100 \text{ deg.C}$ , and the resultant melt is dripped, through the melt dripping hole 4, into the mold 6 thereunder.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-7491

(43)公開日 平成10年(1998)1月13日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 30 B 29/02			C 30 B 29/02	
C 22 B 15/14			C 22 B 15/14	
C 22 C 9/00			C 22 C 9/00	
C 30 B 11/00			C 30 B 11/00	Z

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全4頁)

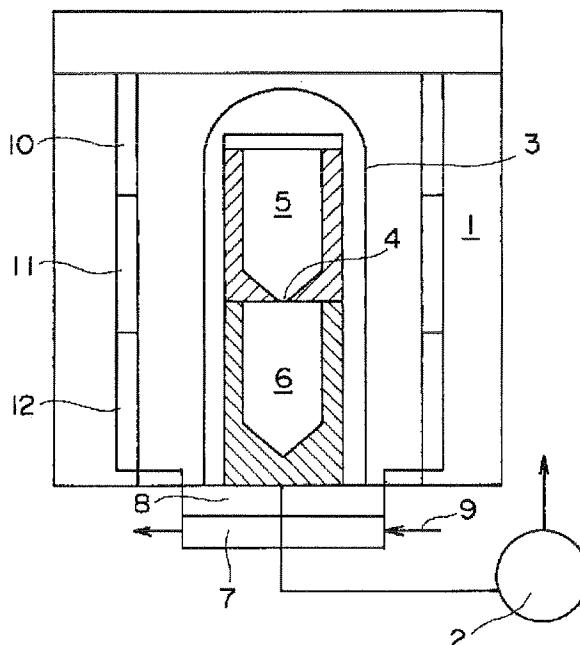
(21)出願番号	特願平8-181360	(71)出願人	000224798 同和鉱業株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号
(22)出願日	平成8年(1996)6月21日	(72)発明者	田山 喜志雄 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同 和鉱業株式会社内
		(72)発明者	西野 勇 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同 和鉱業株式会社内
		(72)発明者	三浦 博 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同 和鉱業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 丸岡 政彦

(54)【発明の名称】 高純度銅単結晶及びその製造方法並びにその製造装置

(57)【要約】

【目的】 従来の技術では残留が避けられなかった酸素等のガス成分を低減できる新規な精製手段を開発することにより、純度99.999wt%以上の高純度銅からガス成分が少なく、かつ3インチ以上の大口径単結晶を製造する方法および装置を提供すること。

【構成】 電気炉1内に配置された石英外筒3内に原料るつぼ5、単結晶鋳型6を脱着可能に連接し、外筒内を真空排気装置2により真空排気し、各ヒーター10、11、12を所定速度で加温し、るつぼ内の高純度銅を溶解する。溶解した銅からガス成分は上方に抜け、溶解した銅はるつぼ底部の溶解滴下孔4を介して下方の単結晶鋳型に滴下、充填する。次いで各ヒーターを制御とともに鋳型の下に設けた断熱トラップ8、冷却水9循環の水冷フランジ7の働きで融体を順次凝固させ高純度銅単結晶を得る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素が0.05 ppm以下、水素が0.2 ppm以下、窒素が0.5 ppm以下、炭素が0.01 ppm以下である純度99.9999wt%以上である高純度銅単結晶。

【請求項2】 高純度銅を真空溶解して得られた融体から銅単結晶を育成する高純度銅単結晶の製造方法であって、銀と硫黄の合計量が0.5 ppm以下である純度99.9999wt%以上の高純度銅を出発原料として、これを電気炉内の原料るつぼに装入した後、真空度 $1 \times 10^{-3}$  Torr以下、1085°C以上で加熱溶解する第1工程と、次いで得られた溶解銅を上記原料るつぼの底部に設けられた溶解滴下孔を介して下部の単結晶鋳型に流し込み、順次冷却して、ガス成分含有量が1 ppm未満である単結晶を育成する第2工程とからなることを特徴とする高純度銅単結晶の製造方法。

【請求項3】 真空精製部とこれを加熱するヒーターを備えた加熱部とを主要構成部とする高純度銅単結晶製造装置であって、上記真空精製部がそれぞれ脱着可能に連接する原料るつぼと単結晶鋳型とからなり、原料るつぼの底部に溶解滴下孔を有し、かつ上記原料るつぼと単結晶鋳型とが耐熱材で封体されていることを特徴とする高純度銅単結晶の製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、純度99.999wt%程度の高純度銅を真空精製・鋳造することによって高純度銅単結晶を得るための製造方法とその装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、特定金属の単結晶を製造する手段としては、原料融液中に種結晶（シード）を入れ、この種結晶についた単結晶を回転させながら引き上げるチョクラスキー法や、筒状の縦型あるいは横型ポートの中に原料を入れて融液化した後ポートを移動して融液の温度を下げて行きポート内に結晶を成長させる水平あるいは垂直ブリッジマン法や、VGF法といわれる垂直グラジェントフリーズ法が知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながらこのようないくつか従来の技術において、不活性ガス雰囲気等や封管内で結晶製造を行うため、残留ガスの除去が不十分な場合には、単結晶中に残留ガスが存在するという問題がある上、真空雰囲気で単結晶を製造する場合でも、単結晶中の酸素濃度は1 ppm前後残留しているのが実情であった。

【0004】また、単結晶の製造時における汚染により不純物の混入が避けられず、最終製品の純度低下が見られる等結晶製造が不安定であった。その上、上記製造法においては、単結晶製造速度が5~20 mm/Hrと非

常に遅く、結晶口径も小さく、3インチ以上の大口径の銅単結晶を製造する手段は現在までなかった。

【0005】したがって本発明の目的は、従来の技術では残留が避けられなかった酸素等のガス成分を低減できる新規な精製手段を開発することにより、純度99.9999wt%以上の高純度銅からガス成分が少なくかつ3インチ以上の大口径単結晶を製造する方法およびその装置を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意研究の結果、真空排気下の原料るつぼで溶解した銅融液を該るつぼ底部に設けられた小孔から該るつぼに連接した鋳型に流し込み、鋳型内で温度制御すればガス成分が極めて少なく、かつ大口径の単結晶が製造できることを見いだし本発明に到達した。

【0007】すなわち本発明は第1に、高純度銅を真空溶解して得られた融体から銅単結晶を育成する高純度銅単結晶の製造方法であって、銀と硫黄の合計量が0.5 ppm以下である純度99.9999wt%以上の高純度銅を出発原料として、これを電気炉内の原料るつぼに装入した後、真空度 $1 \times 10^{-3}$  Torr以下、1085°C以上で加熱溶解する第1工程と、次いで得られた溶解銅を上記原料るつぼの底部に設けられた溶解滴下孔を介して下部の単結晶鋳型に流し込み、順次冷却して、ガス成分含有量が1 ppm未満である単結晶を育成する第2工程とからなることを特徴とする高純度銅単結晶の製造方法；第2に、真空精製部とこれを加熱するヒーターを備えた加熱部とを主要構成部とする高純度銅単結晶製造装置であって、上記真空精製部がそれぞれ脱着可能に連接する原料るつぼと単結晶鋳型とからなり、原料るつぼの底部に溶解滴下孔を有し、かつ上記原料るつぼと単結晶鋳型とが耐熱材で封体されていることを特徴とする高純度銅単結晶の製造装置を提供するものである。

## 【0008】

【発明の実施の形態】図1は本発明に使用する高純度銅単結晶製造装置を示す断面図である。本装置は、電気炉1内に配置された石英外筒3内を真空排気装置2により真空排気を行えるようにし、該石英外筒3内に、原料るつぼ5、単結晶鋳型6を脱着可能に接続し、その下部に断熱トラップ8、水冷法兰を接続した構造とし、石英外筒3内を真空排気し真空度を $1 \times 10^{-3}$  Torr以下とする。

【0009】所定の真空度に達した後、電気炉1のヒーターで原料るつぼ5内に高純度銅を加熱溶解するが、この場合、望ましくは上、中、下の3ゾーンで温度制御が可能であればよい。この3ゾーン炉では下部ヒーター12を中部ヒーター11や上部ヒーター10より早めに昇温することが好ましく、この時の昇温速度は電気炉容量、構造により違いはあるが、1150°Cまで5~20°C/分程度の速度で昇温するとよい。

【0010】次いで1085°C以上、好ましくは1100°C以上で加熱された原料るつぼ5中の高純度銅は真空排気されている雰囲気内で溶解するとともに、該溶解銅は原料るつぼ下部に設けられた溶解滴下孔4より下部の単結晶鋳型6内に滴下する。

【0011】この溶解・滴下中に真空排気により溶解銅中に含有される酸素、窒素等のガス成分が除去されるとともに、また原料中や原料表面の酸化物等の不純物も滴下される溶解銅と分離されて、原料るつぼ5内に残留する(第1工程)。

【0012】これらの操作により、単結晶鋳型6内には、核の発生源となり得る異物や不純物が除かれた低ガス濃度の高純度銅が充填される。

【0013】次いで上記溶解工程終了後、上部ヒーター10および中部ヒーター11の温度をそのままの設定値である1150°Cに保持したまま、下部ヒーター12の温度設定を0.1~1°C/分の割合で1000°Cまで降温して行くと、下部水冷フランジ7の作用で下部より融体中の熱を奪うため単結晶鋳型6内の高純度銅は凝固を開始する。

【0014】次いで下部ヒーター12が1000°Cに達したら降温速度を5~20°C/分とし、上部および中部ヒーターも5~20°C/分の降温速度で常温まで降温することによって20mm/Hr以上の結晶速度で単結晶化し、冷却後真空を解放して単結晶鋳型6内から凝固した結晶を取り出して所望の口径(4インチ)である単結晶体を得る。

【0015】本発明で用いる出発原料としては、純度が99.99wt%以上の高純度銅を用いることができるが、ガス成分等の含有をより少なくするために純度が99.999wt%以上の高純度銅が好ましい。

【0016】以下実施例および比較例により本発明をさらに説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

#### 【0017】

【実施例】図1の高純度銅単結晶製造装置の概要を示す

単結晶銅の分析例(グロー放電質量分析による)

	不純物成分(単位 wt ppm)									
	O	N	C	H	S	Cl	Na	Si	Fe	Ag
実施例	0.03	0.5	0.08	<0.2	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01
比較例	0.8	5.0	1.6	<0.2	0.04	0.01	0.01	0.11	0.02	<0.01

この場合ガス成分中炭素(C)および酸素(O)の分析は住友重機製サイクロトンCYPRIS370を用いて荷電子放射化分析で行い、窒素(N)はLECO社製

断面図を参照して以下説明する。

【0018】先ず出発原料として銀と硫黄の合計量が0.1ppmである純度99.999wt%以上の高純度銅10kgを原料るつぼ5内に入れた後、真空排気装置2で石英外筒3内を真空排気して真空度 $4 \times 10^{-4}$  Torrとした。

【0019】次いで電気炉1に備えられた各ヒーター(10, 11, 12)を加温するが、特に下部ヒーター12を15°C/分の加温速度で昇温して1150°C一定として、原料るつぼ5内の原料を溶解した。この場合、中部および上部ヒーター(10, 11)は加温速度を10°C/分としたが、最終的には1150°C一定に制御した。

【0020】原料るつぼ5内で溶解した原料の高純度銅からガス成分(酸素、窒素、水素等)はるつぼ上方から抜け、真空排気装置2によって系外に排出され、一方、溶解した高純度銅は原料るつぼ5底部に設けられた約5mmの溶解滴下孔4を介して下方の単結晶鋳型6(内径6インチ)に滴下する(第1工程)。

【0021】上記第1工程が終了した後、上部ヒーター10および中部ヒーター11の温度をそのまま1150°Cに保持し、下部ヒーター12の温度を0.5°C/分の割合で1000°Cまで降温し、单結晶鋳型6内の融体高純度銅を該鋳型6底部に設けた水冷フランジ7の働きで融体中の熱を奪い、順次凝固せしめる。

【0022】さらに下部ヒーター12が1000°Cに達した時点では下部ヒーターを15°C/分、上部および中部ヒーターを15°C/分の降温速度で常温まで降温し、冷却が終了後、真空を開放して单結晶るつぼ6内から凝固した結晶を取り出してグロー放電質量分析装置で分析したところ、表1に示す組成の単結晶銅10kgを得た。この単結晶銅をX線回折したところ(111)方向に単峰性の回折が見られた他、グレーンバーダリーがなかった。

#### 【0023】

【表1】

単結晶銅の分析例(グロー放電質量分析による)

RH-I Eで、また水素(H)は、LECO社製TC-486を用いて燃焼熱伝導度法で求めた。

【0024】表1に示される結果からわかるように、従

来法では分離不可能であった単結晶中の酸素、窒素等のガス分が各々0.5 ppm以下で総量でも1 ppm以下の制御できたほか、他の金属の汚染混入を防止することができた。

#### 【0025】

【比較例】従来のVGF方式の電気炉を用いて、結晶成長用るつぼ内に実施例と同一の出発原料2kgを入れ、真空中度 $1 \times 10^{-3}$  Torrで加温を行い、1150°C一定で溶解した。次いでArガスを0.5リットル/分の流量で流した雰囲気下で0.05°C/分の速度で降温させて徐々に凝固を行い、2インチ径の単結晶を得た。

【0026】得られた単結晶をグロー放電質量分析装置で分析し、その結果を表1に併せて示したが、酸素、窒素のガス成分はほとんど除去されていない上、単結晶の口径も2インチと小さいものであった。

#### 【0027】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の方法によれば、原料るつぼで溶解した高純度銅は溶解滴下孔から単結晶鋳型に滴下するが、この溶解・滴下中に真空排気により溶解銅中のガス成分が除去されるので、従来法では容易でなかったガス成分の低減化が図れるとともに、

大口径単結晶の工業化が実現し、得られた銅単結晶体をそのまま加工できることから、例えばターゲット材等高品質な特性を必要とする素材として用いることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明実施例で用いられた高純度銅単結晶の製造装置の概要を示す模式断面図である。

#### 【符号の説明】

1	電気炉
2	真空排気装置
3	石英外筒
4	溶解滴下孔
5	原料るつぼ
6	単結晶鋳型
7	水冷フランジ
8	断熱トラップ
9	冷却水
10	上部ヒーター
11	中部ヒーター
12	下部ヒーター

【図1】

